

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **64-030637**

(43)Date of publication of application : **01.02.1989**

(51)Int.Cl.

**B01J 13/00**

**A61K 7/00**

**A61K 9/06**

**A61K 9/10**

**A61K 47/00**

**A61K 47/00**

**A61K 47/00**

**B01F 17/00**

(21)Application number : **62-185247**

(71)Applicant : **SHISEIDO CO LTD**

(22)Date of filing : **24.07.1987**

(72)Inventor : **KUTSUNA YUTAKA**

**MATSUDA HAKU**

**FUKUI HIROSHI**

**NAGAI ISAO**

## (54) EMULSION COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the shelf stability and safety of the title emulsion composition by incorporating a granular body having 0.01W5 $\mu$ m mean particle diameter and with the surface modified with an alcoholic hydroxyl group and/or a polyoxyalkylene group to prepare the emulsion composition.

CONSTITUTION: The powdery body is firstly coated with the silicon polymer having an Si-H group, and then an unsaturated compd. having an alcoholic hydroxyl group or a polyoxyalkylene group is added to the Si-H group to produce the powdery body having 0.01W5 $\mu$ m mean particle diameter and with the surface modified with an alcoholic hydroxyl group and/or a polyoxyalkylene group. The surface-modified powdery body, oil, water, and a surfactant, as required, are mixed to prepare the emulsion composition. The content of the surface-modified powdery body in the emulsion composition is appropriately controlled to 0.5W20wt.%. Talc, kaolin, calcium carbonate, etc., are used as the powder for surface modification.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-30637

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月1日

B 01 J 13/00  
A 61 K 7/00  
9/06  
9/10

A-8317-4G  
N-7306-4C  
D-6742-4C  
Q-6742-4C

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑯ 発明の名称 乳化組成物

⑰ 特 願 昭62-185247

⑱ 出 願 昭62(1987)7月24日

⑲ 発 明 者 査 名 裕 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内  
⑲ 発 明 者 松 田 伯 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内  
⑲ 発 明 者 福 井 寛 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内  
⑲ 発 明 者 長 井 功 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内  
⑳ 出 願 人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

乳化組成物

## 2. 特許請求の範囲

アルコール性水酸基および/またはポリオキシアルキレン基で表面修飾された平均粒径 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の粉体を有する乳化組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は油中水型(以下W/Oという)あるいは水中油型(以下O/Wという)などの乳化組成物、更に詳しくは広い温度範囲にわたって優れた保存安定性及び皮膚安全性を有する乳化組成物に関する。

(従来技術)

一般に乳化組成物の分離は乳化粒子のクリーミング(もしくは沈殿)、凝集あるいは合一によって生じる。高温においては乳化粒子層の凝集がおこり易く、その結果、離液現象即ち、外層である連

続層が上層部あるいは下層部に分離し易い。さらに乳化粒子層の合一が進行すれば、乳化粒子層の分離が生ずることになる。従って広い温度範囲にわたって安定な乳化組成物を得ることが困難であった。殊に、パラフィン油のような非極性油に関しては比較的安定な乳化組成物を得ることができるが、これらのものでも広い温度範囲にわたっての安全性に欠け、更にオリーブ油のような極性油に関しては常温の安定性すら満足できるものではなかった。

特にメーカー化粧料等の各種顔料を含む化粧料にあっては、乳化安定性に加えて顔料の分散安定性をも確保しなければならないという難しさがある。

また、従来、乳化組成物は一般的に界面活性剤を用いて乳化されている。界面活性剤は一分子中に親水基と親油基を有する界面活性能を示す一群の物質であって、基剤中への溶解度が高く皮膚への浸透性も強い。従って人によっては皮膚等への刺激性につながることもある。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは上記事情にかんがみ、保存安定性に優れ安全性も良好な乳化組成物を得ることを目的に鋭意研究を重ねた結果、アルコール性水酸基および／またはポリオキシアルキレン基で表面修飾された微粉体を乳化剤として用いたならば、従来用いられていた界面活性剤を併用することもなしに上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は、アルコール性水酸基および／またはポリオキシアルキレン基で表面修飾された平均粒径0.01～5  $\mu\text{m}$ の粉体を有する乳化組成物である。

本発明は、界面活性剤を基剤に溶解して油相と水相を乳化するという従来の考え型とは異なり、乳化能を有する固体をそのまま基剤に分散して油相と水相を乳化するという全く新しい考え方に基いている。

ンチウム、タングステン酸金属塩、シリカ、ヒドロキシアパタイト、ゼオライト、窒化ホウ素、セラミクスパウダー等の無機粉末、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、四沸化エチレンパウダー、ジスチレンベンゼンビソールポリマーパウダー、微結晶セルロース等の有機粉体、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料、酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等の無機赤色顔料、 $\gamma$ -酸化鉄等の無褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色系顔料、マンゴバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料、群青、紺青等の無機青色系顔料、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、魚鱗箔、着色酸化チタンコーテッド雲母等のパール顔料、ベントンの粘土鉱物、アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤

この乳化方法は油相の極性に影響されず、かつ従来のようにHLB（親水親油）バランスに基づいて界面活性剤を取捨選択しなければならないという煩雑な手順をも必要としない。

さらに皮膚等に対する安全性も良好であり、従来汎用されていたグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン（以下POEという）、POEアルキルエーテルなどの界面活性剤に比較しても明らかに優れている。以下、本発明の構成について述べる。

アルコール性水酸基および／またはポリオキシアルキレン基で表面修飾することにより本発明の乳化組成物に配合する粉体は、上記表面修飾できるものであれば特に限定されず通常化粧料において用いられる、例えばタルク、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪ソウ土、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、硫酸バリウム、ケイ酸ストロ

色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号及び青色404号等の有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号及び青色1号のジルコニウム、バリウムまたはアルミニウムレーキ等の有機顔料、クロロフィル、 $\beta$ -カロチン等の天然色素等が用いられるが、これに限定されるものではない。これらのうちで、金属酸化物および金属水酸化物は粒径の小さな粉体が得やすいことから、前記の表面修飾により本発明の乳化組成物に特に好ましく配合される。

本発明に用いられる金属酸化物および金属水酸化物は、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化鉄（ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ ）水酸化鉄、酸化チタン、低次酸化チタン、酸化ジル

コニウム、酸化クロム、水酸化クロム、酸化マンガ、酸化コバルト、酸化ニッケルや、これらの2種以上の組み合わせによる複合酸化物および複合水酸化物であり、チタン酸鉄、チタン酸コバルト、アルミン酸コバルトなどが明示されている。これらのうちから一種または二種以上が任意に選ばれて用いられる。

前記微粉体の粒径は、平均値で0.01~5 μmであり、好ましくは、0.01~0.1 μmである。粒子径が0.01 μm未満や5 μmを超える場合は安定な乳化物を得ることが困難である。

本発明に用いられる乳化能を有する微粉体は、表面がアルコール性水酸基及び／またはポリオキシアルキレン基で表面修飾された微粉体である。これらのうちから一種または二種以上が任意に選ばれて用いられる。

粉体を上記官能基で表面修飾する方法を以下に列記する。

① Si-H基を有するシリコンポリマーで粉体を被覆した後、Si-H基にアルコール性水酸基やポリ

オキシアルキレン基を有する不飽和化合物を付加する方法。

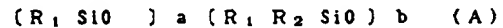
② アルコール性水酸基やポリオキシアルキレン基を有するシランカップラーにより粉体を被覆する方法。

③ グリシドールを用いて気相法で粉体を被覆することにより、粉体表面にアルコール性水酸基を導入する方法。

これらの製造法以外にも粉体を表面修飾するために利用される一般的な方法によっても本発明を達成し得る。従って本発明は以下の製造方法により限定されるものではない。

例えば金属酸化物、金属水酸化物の粉体を①の方法で表面修飾する方法を説明する。

これは粉体表面を式(A)のシリコンポリマーで被覆することによってえられる。



式(A)のシリコンポリマーの分子量は20万以上

である。

分子量が20万以上のものは、被覆したシリコンがクロホルム等で溶出することがなく完全な被覆ができる。

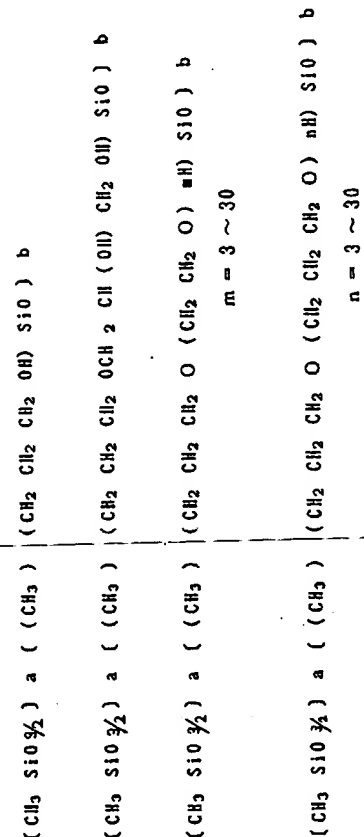
式(A)中R<sub>1</sub>は低級アルキル基、アリール基をあらわす。一方、R<sub>2</sub>は水酸基やジオール基を有する官能基、ポリオキシアルキレン基、または水素原子をあらわす。aは正の整数、bは0または正の整数である。

式中a、bの割合は

$$20 \leq 100a / (a + b) \leq 100$$

の範囲にあり100a/(a+b)の値の大きいもの程網目構造が多く、溶媒系に入った場合遊離する可能性が小さい。a、bの割合は赤外線吸収スペクトルから算出することができる。

式(A)のシリコン化合物の具体例としては次のようなものをあげることができる。

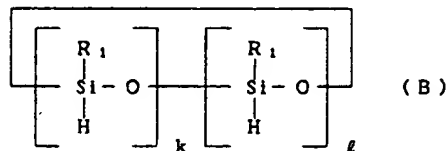


R<sub>2</sub> の水酸基の数が増えたり、ポリオキシアルキレン鎖の長いものほど極性が高くなり、親水性となる。

本発明のシリコン被覆金属酸化物・金属水酸化物におけるシリコン化合物の被覆量は、表面積によって異なるが、約0.1～20重量%、好ましくは0.2～5重量%である。0.1重量%未満の場合は、金属酸化物および金属水酸化物に有効な安定性を付与するうえで最適ではなく、逆に20重量%を超える場合は、粒子同志の結合は進行して凝集が生じ分散性の点で最適ではない。

本発明に用いるシリコン被覆金属酸化物・金属水酸化物は、金属酸化物および／または金属水酸化物が前記(A)のシリコン化合物(樹脂)で被覆されていればよく、従って、金属酸化物や金属水酸化物で表面処理したプラスチックや雲母であっても、シリコン樹脂被覆により安定な複合体とすることができる。

上記式(A)のシリコン化合物は、たとえば前記の金属酸化物および／または金属水酸化物に下式(B)



式中R<sub>1</sub>は低級アルキル基、アリール基をあらわし、R<sub>2</sub>はアルキル基、アリー基をあらわす。kは正の整数、lは0または正の整数であり、下記関係式

$$k + l = 3 \sim 100$$

$$20 \leq 100 \cdot k / (k + l) \leq 100$$

を満足するものとする。

で示される環状シリコンを金属酸化物および／または金属水酸化物に接触させ、表面重合反応せしめることによって容易に得られる。

表面重合反応は、式(B)で示されるシリコンを溶媒に溶かして、そのなかに金属酸化物および／または金属水酸化物に接触させ、表面重合反応せ

しめることによって容易に得られる。

表面重合反応は、式(B)で示されるシリコンを溶媒に溶かして、そのなかに金属酸化物および／または金属水酸化物を分散させ、その後乾燥させて目的物を製造することもできる。また、溶媒に溶かしたシリコンを直接噴霧し加熱乾燥して目的物を製造することもできる。

式(B)で示されるシリコンは1種または2種以上を使用することができる。

式(B)の化合物としては、ジハイドロヘキサメチルシクロテトラシロキサン、トリハイドロペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラハイドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、ジハイドロオクタメチルシクロペンタシロキサン、トリハイドロヘプタメチルシクロペンタシロキサン、テトラハイドロヘキサメチルシクロペンタシロキサン、ペンタハイドロペンタメチルシクロペンタシロキサンのように1分子中に水素原子が二つ以上存在するものが望ましい。

反応は液相で行う以外に、ボールミルを用いた固

相の場合には粒子形等が変化することがあり注意を要する。

以下の方法が最も好ましい。式(B)でk+l=3～7の揮発性シリコンの1種または2種以上と金属酸化物等と各別の開放容器に入れ、これらの容器を共通の密閉系に放置しておくとしリコンが金属酸化物および金属水酸化物表面に分子状で吸着する。

この状態では、シリコンがその温度での分圧で揮散し、金属酸化物等の粉体で吸着平衡を保っている。ここで粉体に重合活性がなかったならば取出したときにシリコンが脱着し、粉末は元の表面にもどるのであるが、重合すると、粉体表面のシリコンの分圧が下がるため容器中のシリコンがさらに揮発し供給される。

表面で重合を起こすためには一般に熱を用いるか、または重合用触媒をもちいるが、本発明者らの得た知見によると、金属酸化物および／または金属水酸化物の表面にはSi-H基同志を架橋しSi-O-Siの結合を生成させる触媒作用がある。

金属酸化物および／または金属水酸化物の表面に吸着したシリコンは、この表面活性によって次々と架橋した網目状のシリコン樹脂を形成する。

このようにして粉体表面がシリコン樹脂で被覆されると、金属酸化物および／または金属水酸化物表面の表面活性点が封鎖されてしまい、その後の吸着、架橋反応が進行せず皮膜形成が停止する。その後脱気すると、未反応のシリコンが除去され、シリコン樹脂のみが被覆された金属酸化物および／または金属水酸化物が製造できる。

金属酸化物および／または金属水酸化物とシリコンの放置温度は100℃以下で充分であり、従来必要とされている150℃の温度は必要ないが、これは金属酸化物および金属水酸化物に表面活性があるからである。

処理する金属酸化物および／または金属水酸化物は前もって乾燥させておいても、また、ある程度水分を含有させておいてもよい。このようにシリコン樹脂を被覆した粉体を得るには高温加熱の必要はないが、200℃程度の加熱ならば100a/(a

+b)の値が大きくなるだけで本発明の範囲を超えることはない。

上記のようにして得た、シリコン被覆金属酸化物・金属水酸化物には、さらに表面に残存している未反応のSi-H基を利用してアルコール性水酸基やポリオキシアルキレン基を有する不飽和化合物を付加反応させ、本発明に用いる乳化能を有する微粉体を得ることができる。

前記で得たシリコン被覆金属酸化物・金属水酸化物は、金属酸化物および／または金属水酸化物表面でSi-H基同志の架橋を生じさせ、網目構造を作って表面を被覆したものであるが、立体障害等で架橋が100%進行しない。そのため残存のSi-H基が存在し、アルカリや酸のような苛酷な条件では若干不安定となる傾向がある。この残存のSi-H基にアルコール性水酸基やポリオキシアルキレン基を有する不飽和化合物を付加させ、Si-C結合を生成させることによりアルカリや酸に対してより安定な金属酸化物及び／又は金属水酸化物にすることができる。更に、この付加させる不飽和化合物

中の水酸基の個数やポリオキシアルキレン鎖の長さを選択することにより、親水性を自由に調節することができる。

Si-H基に付加させる不飽和化合物は、末端あるいは任意の位置に不飽和結合（二重結合、三重結合）を1個以上有し、同時に親水性としてアルコール性水酸基またはポリオキシアルキレン基を有するものであり、例えばアリルアルコール、α-グリセロールモノアリルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシプロピレンアリルエーテルである。

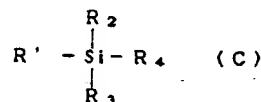
Si-H基に対する上記不飽和化合物の付加反応は、触媒存在下において50～300℃で気相あるいは液相で1時間以上接触させることにより行うことができる。

触媒としては白金族触媒、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、とくにパラジウムと白金の化合物が好適である。パラジウム系では塩化パラジウム(II)、塩化テトラアンミンパラジウム

(II) 酸アンモニウム、酸化パラジウム(II)、水酸化パラジウム(II)等があげられる。白金系では塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)、アンモニウム、酸化白金(II)、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、酸化白金(IV)、二硫化白金(IV)、硫化白金(IV)、ヘキサクロロ白金(IV) 酸カリウム等があげられる。

また②の方法としてシリカ、アルミナ、ガラス、石英、ノバキュライト、カオリン、タルク、クレイ、水和アルミナウォラスナイト、鉄粉等を水酸基、ジオール基および／またはポリオキシアルキレンエーテル基で化学修飾する場合は、シランカップラーを使用することができる。

適当なシランカップラーは一般式(C)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の少なくとも1個は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基)または水酸基であり、そして他は相互に独立にアルキル基(例えばメチル基)、ヒドロキシアルキル基(例えば3-ヒドロキシプロピル基)、グリセロキシアルキル基(例えば3-(3-グリセロキシ)プロピル基)、ポリオキシアルキレン基(例えばポリオキシプロピレン基)である)で表される。

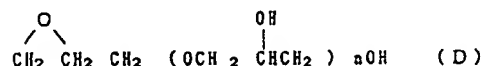
シランカップラーのうち好ましいものは、3-ヒドロキシプロピルトリメチキシシラン、トリメトキシシリルポリオキシエチレンプロピルエーテル(OS単位3~16)、トリメトキシシリルポリオキシプロピレンプロピルエーテル(OP単位3~16)である。

シランカップラーによる粉体の処理は、常法により実施すれば良く、乾式法、湿式法、スプレー法が挙げられる。

さらに④の方法としてシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、水酸化クロム、カオリン、紺青

等を水酸基で化学修飾する場合は、グリシドールを用いて気相法表面重合することにより処理することができる。

グリシドールは前述した粉体に接触すると、粉体表面上の酸点および/または塩基点により重合し、粉体表面上で式(D)のポリグリセリン皮膜が形成される。



グリシドールを用いて表面重合をする製造法は、例えば、グリシドールと粉体を別々の容器に取り、これらを同一の密閉容器に入れて減圧し、加温して、気化したグリシドールを粉末に接触するという簡便な方法である。容器内の温度は20~100℃、好ましくは50~80℃に保つ。20℃以下の温度では反応に長時間を要し、100℃以上ではグリシドールが気化する前に重合するため好ましくない。グリシドールによる表面重合では経時に伴い粉体に対する被覆量が増加する。ポリグリセリンの被覆量は、比表面積により異なるが、約0.1~50重量

%未満では、粉体の乳化能が乏しく、逆に50重量%を超える場合は、粉体乳化剤としては親水性が大きすぎ、また粒子同志の結合が進行して凝集が生じ分散性の点で最適でない。

グリシドールはビリジン触媒を用いて液相法でも表面重合することができるが、粉体が凝集することがあるため好ましくない。

このポリグリセリン被膜は、数多くの分枝が存在するが、鎖状重合物であるため、より強固な被膜を形成するためには、さらに適当な架橋剤を用いて架橋する。

架橋剤としては、エポキシ基2個以上および/またはハロゲン基2個以上を有する化合物であれば良く、特に好ましいものはグリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジクロロヒドリン等が挙げられる。架橋剤中のエポキシ基またはハロゲン基は、粉体表面で重合した直鎖状のポリグリセリン分子中の水酸基と結合し架橋する。

グリシドールによるポリグリセリン被覆粉体を架橋する方法は、前述した架橋剤を用いて、グリシドールと同様に気相法で処理することができる。すなわち、架橋剤とポリグリセリン被覆粉体を別々の容器に取り、これらを同一の密閉容器に入れて減圧下で加温することにより、気化した架橋剤がポリグリセリン被膜と接触し、粉体表面の酸点および/または塩基点により架橋反応が進行する。また架橋反応を液相法で実施することもできる。すなわち、ポリグリセリン被覆粉体を水に分散して、これに前述した架橋剤水溶液を加え、触媒として四弗化ホウ素亜鉛、または塩化第二スズを添加して、40~80℃で1~5時間反応する。

前記方法により表面修飾された微粉体の配合量は、乳化組成物全量中の0.1重量%~50重量%、好ましくは0.5重量%~20重量%である。配合量が0.1%重量未満の場合は、乳化組成物を安定化しにくくなることがあり、10重量%を超えると粘性が高くなって製造しにくくなる傾向がある。

本発明の乳化組成物に用いる油としては一般的に

食品、塗料、医薬品、化粧品々において用いられる油を用いることができ、一例を挙げればパラフィン油、スクワラン、パラフィンロウ、セレシン等の炭化水素、オリーブ油、椿油、大豆油、マカデミアナッツ油、ヒマシ油、ラノリン、カルナバロウ、キャンデリラロウ、鯨ロウ、密ロウ、ホホバ油等の天然動植物油脂、ロウ、炭素数10ないし35の脂肪酸、炭素数10ないし35のアルコール、炭素数16以上の合成されたエステル類、例えばイソプロピルミリスレート、イソステアリン酸ジグリセリド、2-エチルヘキサン酸トリグリセリド、リンピ酸ジイソステアリル、ミリスチルミリスレート等である。

これらの油は任意の一種または二種以上を用いることができ、配合量は一般的に20重量%～80重量%である。

本発明の乳化組成物は上記の微粉末、油及び水の必須成分以外に必要に応じて他の界面活性剤、保湿剤、染料、顔料、紫外線吸収剤、香料、薬効剤、防腐剤、酸化防止剤等を適宜添加することができ

る。

本発明の乳化組成物は食品、染料、医薬品、化粧品等に利用可能であるが、特に口紅、クリーム、乳液軟膏剤等に適用している。

#### (実施例)

次に、製造例および実施例によって本発明を更に具体的に説明するがこれは本発明を限定するものではない。なお、実施例中の部はいずれも重量で表す。

#### 製造例1

容積100ℓの回転式ダブルコーン型反応槽（ステンレススチール製、保温ジャケット付き）中に平均粒径 $0.04\mu\text{m}$ の二酸化チタン5kgを入れた。その反応槽、およびそれに直結した容積10ℓの処理液供給タンク（ステンレススチール製、保温ジャケット付き）の温度は、90℃に加熱した熱媒体を循環ポンプで熱媒体加熱槽から各保温ジャケットに供給して90℃とする。処理タンクにテトラメチルテトラヒドロジェンシクロテトラシロキソン5kgを加え、処理液供給タンクに窒素ガスを2ℓ

／分供給して、処理液をバブリングさせた。なお、反応槽には凝縮器が取り付けられてあり、窒素ガスがそこから放出され、未反応の処理剤が回収できるようにになっている。また、反応槽は10分間隔で1分間回転させ、反応槽内で二酸化チタンを混合する操作を10時間繰り返し、処理粉体12.5kgを採り出した。この処理粉体は拡散反射IRスペクトルにより、下記の特性吸収が認められ、シリコンポリマーで被覆されていることを確認した。

	1,260 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>3</sub>
IR 特性吸収値	2,180 $\text{cm}^{-1}$	SiH
	2,970 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>3</sub>

#### 製造例2

製造例1のシリコンポリマー被覆二酸化チタン100gを1ℓのナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸10mg、アリルアルコール100gおよびエタノール300mlを加えて油浴中80℃で5時間加熱還流した。冷後、10,000rpmで遠心分離した後、エタノール300mlを加えて再分散し、再度10,000rpmで遠心分離し、脱気乾燥を行

うことにより、アルコール性水酸基で表面修飾された二酸化チタンを得た。

	1,270 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>3</sub>
IR 特性	2,180 $\text{cm}^{-1}$ (痕跡)	SiH
吸収値	2,880～2,970 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>3</sub>
		および-CH <sub>2</sub> -
	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-OH

#### 製造例3

製造例1のシリコンポリマー被覆二酸化チタン100gを1ℓのナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸10mg、グリセロール- $\alpha$ -モノアリルエーテル100gおよびエタノール300mlを加えて油浴中80℃で5時間加熱還流した。冷後、10,000rpmで遠心分離した後、エタノール300mlを加えて再分散し、再度10,000rpmで遠心分離し、脱気乾燥を行うことにより、ジオール基で表面修飾された二酸化チタンを得た。



	1,270 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
I R 特性	2,180 $\text{cm}^{-1}$ (痕跡)	SiH
吸収値	2,880~ 2,970 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
		および - CH <sub>2</sub> -
	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	- OH

製造例 4

製造例 1 のシリコンポリマー被覆二酸化チタン 100g を 1 ℓ のナス型フラスコに取り、これにアリルグリシジルエーテル 100g、エタノール 300ml および塩化白金酸 10mg お加えて、油浴中 80℃ で 5 時間加熱還流した。冷後、10,000rpm で遠心分離した後、エタノール 300ml を加えて再分散し、再度 10,000rpm で遠心分離した。これをグリラリン 300 に分散し、触媒として四沸化ホウ素亜鉛 45% 水溶液 5 ml を加えて、油浴中 80℃ で 3 時間反応した。冷後、水 700ml を加え、10,000rpm で遠心分離した後、水 300ml を加えて再分散し、再度 10,000rpm で遠心分離し脱気乾燥を行うことにより、ジグリセリンで表面修飾された二酸化チタンを得た。

製造例 5 のポリオキシエチレンアリルエーテル (OE 単位  $n = 3$ ) の代わりに OE 単位  $n = 9$  のものを用いて、同様の処理を行い、ポリオキシエチレン基 (OE 単位  $n = 9$ ) で化学修飾された二酸化チタンを得た。

	1,270 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
I R 特性	2,870~ 2,970 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
吸収値		および - CH <sub>2</sub> -

製造例 7

製造例 5 のポリオキシエチレンアリルエーテル (OE 単位  $n = 3$ ) の代わりに OE 単位  $n = 16$  のものを用いて、同様の処理を行い、ポリオキシエチレン基 (OE 単位  $n = 16$ ) で化学修飾された二酸化チタンを得た。

	1,270 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
I R 特性	2,870~ 2,970 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
吸収値		および - CH <sub>2</sub> -

製造例 8

	1,270 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
I R 特性	2,180 $\text{cm}^{-1}$ (痕跡)	SiH
吸収値	2,880~ 2,930 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
		および - CH <sub>2</sub> -
	3,440 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	- OH

製造例 5

製造例 1 のシリコンポリマー被覆二酸化チタン 100g を 1 ℓ のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 10mg、ポリオキシエチレンアリルエーテル (OE 単位  $n = 3$ ) 100g およびエタノール 300ml を加えて油浴中 80℃ で 5 時間加熱還流した。冷後、10,000rpm で遠心分離した後、エタノール 300ml を加えて再分散し、再度 10,000rpm で遠心分離し、脱気乾燥を行うことにより、ポリオキシエチレン基 (OE 単位  $n = 3$ ) で表面修飾された二酸化チタンを得た。

	1,270 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
I R 特性	2,870~ 2,970 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>3</sub>
吸収値		および - CH <sub>2</sub> -

製造例 6

平均粒径 0.01 $\mu\text{m}$  のシリカ 100g を 1 ℓ ナス型フラスコに取り、水 300ml を加えて十分に分散する。これに 3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン 30g を水 300ml に溶解したものを攪拌しながら滴加し、室温で 3 時間反応させた。これを 10,000rpm で遠心分離し、110℃ で乾燥することにより、アルコール性水酸基で表面修飾されたシリカを得た。

I R 特性	2,880~ 2,940 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>2</sub> -
吸収値	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	- OH

製造例 9

製造例 8 の 3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシランの代わりに 3-(3-グリセロキシ)プロピルトリメトキシシランを用いて、同様の処理を行うことにより、ジオール基で表面修飾されたシリカを得た。

	2,880~ 2,940 $\text{cm}^{-1}$	- CH <sub>2</sub> -
I R 特性		I
吸収値		- CH -
	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	- OH

**製造例10**

製造例8の3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシランの代わりに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いて、同様の処理を行うことにより、エポキシ基で表面修飾されたシリカを得た。これをグリセリン 300mlを加えて再分散し、触媒として四沸化ホウ素亜鉛45%水溶液 5mlを加えて、油浴中80℃で3時間反応した。

IR特性	2,880~ 2,940 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>2</sub> -
吸収値	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-OH

冷後、水 700mlを加え、10,000rpmで遠心分離した後、水 300mlを加えて再分散し、再度10,000rpmで遠心分離し、脱気乾燥を行うことにより、ジグリセリンで表面修飾されたシリカを得た。

IR特性	2,880~ 2,940 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>2</sub> -
吸収値	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-OH

**製造例11**

容器 100Lの振動型反応槽 (ステンレススチー

ル性、保温ジャケット付き) 中に平均粒径0.02 $\mu$ のアルミナ 5.0kgを入れた。その反応槽、およびそれに直結した容積10Lの処理液供給タンク (ステンレススチール製、保温ジャケット付き) の温度は、90℃に加熱した熱媒体を循環ポンプで熱媒体加熱槽から各保温ジャケットに供給して90℃とする。処理タンクにグリシドール 1kgを加え、処理液供給タンクに窒素ガスを2L/分供給して、処理液をバブリングさせた。なお、反応槽には、凝縮器が取り付けられてあり、窒素ガスがそこから放出され、未反応の処理剤が回収できるようになっている。また、アルミナは反応槽が連続的に振動することにより反応槽内で均一に混合される。この反応を10時間行うことにより、ポリグリセリンで被覆されたアルミナ 3.5kgを採り出した。

IR特性	2,900 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-CH <sub>2</sub> -
吸収値	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-OH

**製造例12**

製造例11のポリグリセリン被覆アルミナ 100gを1Lナス型フラスコに取り、水 300mlおよびグリセロールジグリシジルエーテル10gを加えて分散し、45%四沸化ホウ素亜鉛水溶液 2mlを加えて50℃で3時間反応して、10,000rpmで遠心分離し、減圧乾燥した。この結果、架橋によりさらに強固なポリグリセリン被覆アルミナを得た。

IR特性	2,900 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-CH <sub>2</sub> -
吸収値	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-OH

**製造例13**

製造例1のシリコーンポリマー被覆二酸化チタン 100gを1Lナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金10mgポリオキシエチレンアリアルエーテル (OE単位 n = 9) 90g、 $\alpha$ -グリセロールモノアリアルエーテル 26g、およびエタノール 300mlを加えて油浴中80℃で5時間加熱還流した

。冷後10,000rpmで遠心分離した後、エタノール 300mlを加えて再分散し、再度 100rpmで遠心分離し、脱気乾燥を行うことにより、ポリオキシエチレン基 (OE単位 n = 9) およびジオール基で表面修飾された二酸化チタンを得た。

IR特性	1,270 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>3</sub>
吸収値	2,860 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-CH <sub>2</sub> -
	3,400 $\text{cm}^{-1}$ (幅広)	-OH

**製造例14**

平均粒径5 $\mu$ mの球型ナイロンパウダー 100gと平均粒径0.04 $\mu$ mの二酸化チタン 1kgをボールミルで混合することにより、二酸化チタンで表面をコーティングされた球型ナイロンパウダーを得た。この粉体を製造例1と同様の方法により処理してシリコーンポリマーで被覆した。さらにこのシリコーンポリマーで被覆粉体を製造例3と同様の方法で処理することにより、ジオール基で表面

修飾された二酸化チタンナイロンパウダー複合粉体を得た。

比較例 クリームファンデーション

	(部)
① イソプロピルミリステート	12
② スクワラン	5
③ ラノリン	7
④ ミクロクリスタリンワックス	3
⑤ 未処理二酸化チタン (平均粒径0.04 $\mu$ m)	15
⑥ パラオキシ安息香酸ブチル	0.1
⑦ カオリン	5
⑧ タルク	10
⑨ 赤酸化鉄	0.2
⑩ 黄酸化鉄	0.8
⑪ 香料	0.1
⑫ 精製水	36.7
⑬ プロピレングリコール	5
⑭ パラオキシ安息香酸メチル	0.1

製法

① 香料	0.1
② 精製水	36.7
③ プロピレングリコール	5
④ パラオキシ安息香酸メチル	0.1

製法

①～⑤を80℃で均一に溶解し、⑥～⑭を加えて乳化する。その後⑦～⑩を添加し、分散攪拌する。続けながら冷却して W/O クリームファンデーションを得た。

実施例2 クリームファンデーション

	(部)
① イソプロピルミリステート	12
② スクワラン	5
③ ラノリン	7
④ ミクロクリスタリンワックス	3
⑤ 製造例3の微粉体 (平均粒径0.04 $\mu$ m)	15
⑥ パラオキシ安息香酸ブチル	0.1
⑦ カオリン	5
⑧ タルク	10

①～⑤を80℃で均一に溶解し、⑥～⑭を加えて乳化する。その後⑦～⑩を添加し、分散攪拌する。続けながら冷却して W/O クリームファンデーションを得た。

実施例1 クリームファンデーション

	(部)
① イソプロピルミリステート	12
② スクワラン	5
③ ラノリン	7
④ ミクロクリスタリンワックス	3
⑤ 製造例2の微粉体 (平均粒径0.04 $\mu$ m)	15
⑥ パラオキシ安息香酸ブチル	0.1
⑦ カオリン	5
⑧ タルク	10
⑨ 赤酸化鉄	0.2
⑩ 黄酸化鉄	0.8

⑨ 赤酸化鉄	0.2
⑩ 黄酸化鉄	0.8
⑪ 香料	0.1
⑫ 精製水	36.7
⑬ プロピレングリコール	5
⑭ パラオキシ安息香酸メチル	0.1

製法

①～⑤を80℃で均一に溶解し、⑥～⑭を加えて乳化する。その後⑦～⑩を添加し、分散攪拌する。続けながら冷却して W/O クリームファンデーションを得た。

実施例3 クリームファンデーション

	(部)
① イソプロピルミリステート	12
② スクワラン	5
③ ラノリン	7
④ ミクロクリスタリンワックス	3
⑤ 製造例4の微粉体 (平均粒径0.04 $\mu$ m)	15

⑥	パラオキシ安息香酸ブチル	0.1
⑦	カオリン	5
⑧	タルク	10
⑨	赤酸化鉄	0.2
⑩	黄酸化鉄	0.8
⑪	香料	0.1
⑫	精製水	36.7
⑬	プロピレングリコール	5
⑭	パラオキシ安息香酸メチル	0.1

## 製法

①～⑤を80℃で均一に溶解し、⑥～⑭を加えて乳化する。その後⑦～⑪を添加し、分散攪拌する。続けながら冷却して W/O クリームファンデーションを得た。

実施例①～③で得られたクリームファンデーションの乳化粒子、温度安定性について比較を行った。皮膚刺激性についてはいずれの実施例でも皮膚刺激性は全く現われなかった。

	比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3
乳化粒子 (μ)	10～20	2～5	1～3	2～5
0℃ 2 週間の分離度	△	◎	◎	◎
25℃ 2 週間の分離度	×	◎	◎	◎
50℃ 2 週間の分離度	×	○	◎	○

## (評価)

乳化安定性	分離度 50℃ 1 ヶ月安定	◎
	分離度 50℃ 2 週間安定	○
	50℃ 3 日後分離	△
	50℃ 1 日後分離	×

(以下余白)

## 実施例 4 乳化口紅

①ヒマシ油	30 (部)
②グリセリルジイソステアレート	10
③キャンデリラロウ	8
④固形パラフィン	20
⑤製造例 5 の微粉体 (平均粒径 0.04 μm)	10
⑥赤色 202 号	1
⑦赤色 204 号	0.5
⑧赤酸化鉄	1.5
⑨黄酸化鉄	1
⑩精製水	15
⑪グリセリン	3

## 製法

①～⑤を80℃で均一に溶解し、その後⑥～⑪を添加し分散する。⑩と⑪を加えて乳化する。攪拌を続けながら成形容器中に充填して冷却して口紅を得た。

## 実施例 5 乳化口紅

①ヒマシ油	30 (部)
②グリセリルジイソステアレート	10

③キャンデリラロウ	8
④固形パラフィン	20
⑤製造例 6 の微粉体 (平均粒径 0.04 μm)	10
⑥赤色 202 号	1
⑦赤色 204 号	0.5
⑧赤酸化鉄	1.5
⑨黄酸化鉄	1
⑩精製水	15
⑪グリセリン	3

## 製法

①～⑤を80℃で均一に溶解し、その後⑥～⑪を添加し分散する。⑩と⑪を加えて乳化する。攪拌を続けながら成形容器中に充填して冷却して口紅を得た。

## 実施例 6 乳化口紅

①ヒマシ油	30 (部)
②グリセリルジイソステアレート	10
③キャンデリラロウ	8
④固形パラフィン	20
⑤製造例 7 の微粉体 (平均粒径 0.04 μm)	10

⑥赤色202号	1
⑦赤色204号	0.5
⑧赤酸化鉄	1.5
⑨黄酸化鉄	1
⑩精製水	15
⑪グリセリン	3

## 製法

①～⑤を80℃で均一に溶解し、その後⑥～⑩を添加し分散する。⑩と⑪を加えて乳化する。攪拌を続けながら成形容器中に充填して冷却して口紅を得た。

(以下余白)

実施例④～⑨で得られた乳化口紅の乳化粒子、温度安定性について比較を行った。  
皮膚刺激性についてはいずれの実施例でも皮膚刺激性は全く現われなかった。

特性値	実施例 4	実施例 5	実施例 6
乳化粒子(μ)	2～5	1～3	2～5
0℃2週間の分離度	◎	◎	◎
25℃2週間の分離度	◎	◎	◎
50℃2週間の分離度	○	◎	○

(以下余白)

## 実施例7 軟膏クリーム

①グリセリルジイソステアレート	8(部)
②スクワラン	12
③密ロウ	6
④マイクロクリスタリンワックス	10
⑤ワセリン	20
⑥薬効剤	1.8
⑦酸化防止剤	0.2
⑧製造例8の微粉体(平均粒径0.01μm)	17
⑨水	25

## 製法

①～⑤を80℃で溶解し、⑥～⑧を70℃①～⑤の混合物のなかに攪拌しながら加える。別に⑨を70℃で加温後①～⑤の混合物中に攪拌しながら加え、更にホモミキサーで乳化した後、攪拌を続けながら冷却して軟膏クリームを得た。

## 実施例8 軟膏クリーム

①グリセリルジイソステアレート	8(部)
②スクワラン	12
③密ロウ	6

④マイクロクリスタリンワックス	10
⑤ワセリン	20
⑥薬効剤	1.8
⑦酸化防止剤	0.2
⑧製造例9の微粉体(平均粒径0.01μm)	17
⑨水	25

## 製法

①～⑤を80℃で溶解し、⑥～⑧を70℃①～⑤の混合物のなかに攪拌しながら加える。別に⑨を70℃で加温後①～⑤の混合物中に攪拌しながら加え、更にホモミキサーで乳化した後、攪拌を続けながら冷却して軟膏クリームを得た。

## 実施例9 軟膏クリーム

①グリセリルジイソステアレート	8(部)
②スクワラン	12
③密ロウ	6
④マイクロクリスタリンワックス	10
⑤ワセリン	20
⑥薬効剤	1.8
⑦酸化防止剤	0.2

⑤製造例10の微粉体（平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ ） 17

⑥水 25

#### 製法

①～⑤を80℃で溶解し、⑥～⑧を70℃で①～⑤の混合物のなかに攪拌しながら加える。別に⑨を70℃で加温後①～⑧の混合物中に攪拌しながら加え、更にホモミキサーで乳化した後、攪拌を続けながら冷却して軟膏クリームを得た。

（以下余白）

実施例⑦～⑨で得られた軟膏クリームの乳化粒子、温度安定性について比較を行った。

皮膚刺激性についてはいずれの実施例でも皮膚刺激性は全く現われなかった。

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
乳化粒子（ $\mu$ ）	2～5	1～2	2～5
0℃2週間の分離度	◎	◎	◎
25℃2週間の分離度	◎	◎	◎
50℃2週間の分離度	○	◎	○

（以下余白）

#### 実施例10 O/W型ナイトクリーム

①スクワラン 15（部）

②オリーブオイル 12

③密ロウ 2

④水添ラノリンアルコール 3

⑤セレシン 2

⑥安息香酸ブチル 10

⑦製造例11の微粉末（平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ ） 0.1

⑧香料 0.1

⑨水 30.5

⑩コンドロイチン硫酸ナトリウム 0.3

⑪プロピレングリコール 5

#### 製法

①～⑥を75℃で溶解し、別に⑦⑧⑨⑩を80℃で溶解する。⑦⑧⑨⑩の混合物中に①～⑥を攪拌しながら加え、更にホモミキサーで乳化した後、⑪を加えて攪拌しながら室温まで冷却し容器に充填した。

#### 実施例11 O/W型ナイトクリーム

①スクワラン 15（部）

②オリーブオイル 12

③密ロウ 2

④水添ラノリンアルコール 3

⑤セレシン 2

⑥製造例11の微粉末（平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ ） 10

⑦安息香酸ブチル 0.1

⑧香料 0.1

⑨水 30.5

⑩コンドロイチン硫酸ナトリウム 0.3

⑪プロピレングリコール 5

#### 製法

①～⑥を75℃で溶解し、別に⑦⑧⑨⑩を80℃で溶解する。⑦⑧⑨⑩の混合物中に①～⑥を攪拌しながら加え、更にホモミキサーで乳化した後、⑪を加えて攪拌しながら室温まで冷却し容器に充填した。

実施例⑩～⑪で得られたナイトクリームの乳化粒子、温度安定性について評価した。

皮膚刺激性については、いずれの実施例でも皮膚刺激性は全く現われなかった。

## 実施例12 クレンジングクリーム

- ①流動パラフィン  
 ②スクワラン  
 ③ラノリン  
 ④マイクロクリスタリンワックス  
 ⑤セタノール  
 ⑥グリセリールジイソステアレート  
 ⑦製造例13の微粉末  
 ⑧製造例14の粉末  
 ⑨安息香酸ブチル  
 ⑩香料  
 ⑪水  
 ⑫ダイナマイトグリセリン  
 ⑬ポリオキシエチレンソルビタン  
 モノステアレート

## 製法

①～⑥を85℃で溶解し、別に⑦～⑩を70℃で混合する。①～⑥の混合物に⑦～⑩を分散混合する。次に①～⑥の油相に⑪～⑬を攪拌しながら加え、更にホモミキサーで乳化した後⑭を加えて攪拌し

ながら25℃に急冷し容器に充填した。

できたクレンジングクリームは温度安定性に関して50℃ 1ヵ月以上安定であり皮膚刺激も全く認められなかった。

	実施例 10	実施例 11	実施例 12
乳化粒子(μ)	2～4	2～5	2～5
0℃ 2週間の分離 度	◎	◎	◎
25℃ 2週間の分離 度	◎	◎	◎
50℃ 2週間の分離 度	◎	◎	◎

(以下 余 白)

## 〔発明の効果〕

本発明に係る乳化組成物は、従来の界面活性剤による乳化組成物に比較して、広い範囲のオイルを用いても極めて保存安定性が良い。特にw/o乳化型(油中水滴型)ではその特徴が顕著である。また界面活性剤を用いないで乳化するため、皮膚刺激性についても極めて安全性が高い乳化組成物として応用でき、化粧品のみならず、医薬品、医薬部外品分野において有用な乳化組成物である。

特許出願人 株式会社 資 生 堂

第1頁の続き

⑨Int.Cl.<sup>4</sup>

A 61 K 47/00

B 01 F 17/00

識別記号

3 0 2

3 1 0

3 3 4

庁内整理番号

H-6742-4C

H-6742-4C

H-6742-4C

8317-4G